

## A kationadszorpció kinetikájának tanulmányozása elektroultraszűrés (EUF) alkalmazásával

FILEP GYÖRGY és KARUCZKA ANTAL

Debreceni Agrártudományi Egyetem, Debrecen és Debreceni Agrártudományi Egyetem  
Kutató Intézete, Karcag

A talaj kolloidjain adszorbeált kationok kötéseerősségét, s ezzel összefüggésben a deszorpció lehetőségét és mértékét a szokásos módszerekkel csak közvetett úton — egy másik kationnal történő kicserélés révén — lehet vizsgálni.

A deszorpció közvetlen kísérleti megközelítésére — úgy véljük — jól használható az elektroultraszűrés (EUF) elve, mely az utóbbi években mind jobban terjed a talajok felvehető és tartalék tápanyagkészletének tanulmányozásánál. Bár a módszert több esetben sikerrel alkalmazták a K-ionok mobilizálhatóságának kvantitatív jellemzésére is [4, 5, 8, 9], a fontosabb kationok deszorpciójának összehasonlító értékeléséről ez ideig nincs tudomásunk. Indokoltnak látszott ezért, hogy az eljárást ilyen célra kipróbáljuk, s a kapott adatok értelmezését megkíséréljük.

Alábbiakban a kicserélhető Ca-, Na- és K-ionok deszorpciójával kapcsolatos EUF-es mérések eredményeiről számolunk be.

### Anyagok és módszerek

A vizsgálatokat egy vályog mechanikai összetételű *csernozjom*, egy kötöttebb *réti öntés* és egy magnéziumban gazdag *szolonyec* talajjal végeztük. (A szolonyec talaj vizsgált felső rétege kis kolloidtartalmú, s erősen degradálódott.) A talajok néhány jellemzőjét az 1. táblázat mutatja.

A különböző kationok és talajok kölcsönhatásában mutatkozó eltérések pontosabb kimutatása céljából a minták egy részét (a megfelelő kation klorid-sójának 1 M-os oldatával kezelve) Ca-, Na-, illetve K-talajjá alakítottuk át. Majd mind az eredeti kationösszetételű, mind a homoionos talajokból alkoholos mosással eltávolítottuk az oldható sókat azért, hogy az oldat kationjainak zavaró hatását kiküszöböljük.

A talajok kezdeti kationösszetételét  $\text{NH}_4$ -acetátos módszerrel [1] határoztuk meg. Az adatokat a 2. táblázat tartalmazza.

A deszorpciós mérésorozatot Vogel 723 típ. EUF-készülékkel végeztük. Mivel a deszorpció nyomon követése, s kvantitatív értékelése állandó feszültségű térben egyszerűbb, viszonylag hosszú reakcióidőket, konstans feszültségeket (200 vagy 400 V) és térerősségeket (44,4, illetve 88,8 V/cm) alkalmaztunk.

1. táblázat

## A talajminták néhány általános jellemzője

(1) Talajtípus	(2) Mélység, cm	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	CaCO <sub>3</sub>	(3) Humusz,	(4) Fizikai anyag
			%		
A) Kilúgzott cser- nozjom	0–20	6,6	Ø	2,2	56,7
B) Réti öntés	0–20	6,3	Ø	2,6	68,5
C) Réti szolonyec	0–15	5,5	Ø	1,3	28,6

Egy-egy vizsgálathoz 5 g talajt használtunk (1 : 12 = talaj : oldószer arány mellett), s a folyamat időbeni változásának regisztrálása céljából az 5 percnként kapott frakciók kationösszetételét folyamatosan ellenőriztük.

Az oldatok Na- és K-koncentrációját lángfotométerrel, a Ca-tartalmat pedig atomabszorpciós spektrofotométerrel mértük.

2. táblázat

## A vizsgált talajok kicserélhető kationjai

(1) Talajtípus	(2) Minta	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	S
		mg-e/100 g				
A) Kilúgzott cser- nozjom	a) Eredeti	17,0	3,3	0,6	0,7	21,6
	b) Ca-forma	20,5	0,3	0,4	0,1	21,3
	c) K-forma	3,4	0,9	15,4	0,1	19,8
	d) Na-forma	3,8	0,4	0,7	16,0	20,9
B) Réti öntés	a) Eredeti	10,0	2,6	0,3	0,1	13,0
	b) Ca-forma	13,5	0,6	0,6	0,1	14,5
	e) Na + K-forma	2,0	0,7	3,1	5,3	11,1
C) Réti szolonyec	a) Eredeti	4,6	1,9	0,6	0,2	7,3
	b) Ca-forma	6,1	0,3	0,4	0,1	6,9
	c) K-forma	0,4	0,1	7,0	0,1	7,6
	d) Na-forma	1,0	0,3	0,3	5,5	7,1

## Az eredmények értékelése

1. Az értékelés elméleti alapjai. Az elektroultraszűrés közbeni iondeszorpció, reakciókinetikai szempontból, első közelítésben az alábbi részfolyamatokra bontható:

- iondiffúzió a talajrészecskék belsejében;
- iondeszorpció (vagy ioncsere) a szemcsék felületén;
- filmdiffúzió a szilárd és folyékony fázis határfelületén,
- ionmozgás az oldatban (szuszpenzióban) a szűrő felülete felé, majd a szűrőn keresztül az elektródhoz;
- primer és szekunder elektrokémiai folyamatok az elektród felületén;
- deszorpció az elektród felületéről.

Mivel a részecskén belüli, s a határfelületi transzport sebessége általában nagyságrenddel kisebb, mint az oldatban lejátszódó reakcióké, az előbbieket

kell sebességmeghatározó folyamatnak tekinteni. A kolloidrészecskén belüli, ún. részecskediffúziót, s az adszorbens–talajoldat határfelületen fellépő anyag-áramlást (a filmdiffúziót) kinetikailag *elsőrendű*; a kolloid felületéről történő deszorpciót pedig *másodrendű* reakcióként kezelhetjük.

Az igen összetett, s több esetben egybefonódó részfolyamatokból álló jelenség kinetikai megközelítése a reakciókinetikai általános egyenletből kiindulva történhet:

$$\frac{dq}{dt} = k(Q - q)^n. \quad (1)$$

*Jelölések:*  $Q$  = a maximálisan deszorbeálható ion (számításainknál a kezdeti kicserélhető kationmennyiséget vettük figyelembe);

$q$  = a „ $t$ ” időhöz tartozó összes deszorbeált kation mennyisége;

$t$  = a reakcióidő;

$n$  = a reakció rendűsége;

$k$  = állandó, melynek értékét részecskediffúzió esetén a részecske-méret és a szilárd fázisra jellemző diffúziós állandó, filmdiffúziónál pedig a részecskefelület, a folyadékfilm vastagsága, az ion megoszlási hányadosa és a diffúziós állandó nagysága befolyásolja [6, 7].

a) Ha  $n = 1$  (*elsőrendű reakció*): az (1) egyenlet integrálásával a

$$\ln(Q - q) = \ln Q - k \cdot t, \quad (2a)$$

illetve a

$$q = Q \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (2b)$$

kifejezéshez jutunk.

b) Amikor egyidejűleg több *elsőrendű reakció* játszódik le, a folyamat a szimultán reakciók Christiansen-féle elve alapján jellemezhető. Eszerint

$$(1 - F) = Q_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + Q_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t} + \dots + Q_n \cdot e^{-k_n \cdot t}, \quad (3a)$$

amelyben  $F = q/Q$  = a konverzió foka. Két egyidejű ionreakciót feltételezve, a (3a) egyenletből az alábbi formula adódik:

$$\left( \frac{Q - q}{Q} \right) = Q_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + Q_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}, \quad (3b)$$

ahol  $k_1$  és  $k_2$  = az első, illetve a második részfolyamat sebességi állandója;

$Q_1$  és  $Q_2$  = a  $Q$  megoszlása a részreakciók között, így  $Q_1 + Q_2 = 1$ .

A  $\lg \left( \frac{Q - q}{Q} \right) - t$  kapcsolat grafikus ábrázolásával lehetőség nyílik a rész-folyamatok sebességi paramétereinek, s a különböző affinitású szorpciós helyek mennyiségének megállapítására [2, 3]. Kezdetben ugyanis a két reakció együtt jelentkezik, bizonyos idő múlva viszont a gyorsabb már lejátszódik, s ezután csak a lassabb folyamat megy tovább (3. és 6. ábra). Először a  $Q_2$  mennyiséget határozhatjuk meg (a lineáris szakasznak az  $y$ -tengelyre vetített metszéspontjából), majd a görbült rész megfelelő értékeiből levonjuk a meghosszabbított egyenes által reprezentált adatokat, s elkülönítve ábrázoljuk a gyorsabb (1. jelű) reakciót is. E vonal tengelymetszete a  $Q_1$  értékét, a két különálló egyenes meredeksége pedig az 1. (gyorsabb) és a 2. (lassabb) reakció sebességi állandóját adja.

c) Kinetikailag *másodrendű* folyamatokra ( $n = 2$ ), az (1) egyenlet integrálása és rendezése után, a

$$q = \frac{Q \cdot t}{t + 1/k \cdot Q} \quad (4)$$

összefüggést kapjuk, mely az  $1/k \cdot Q = t_{0,5}$  felhasználásával

$$\frac{t}{q} = \frac{t_{0,5}}{Q} + \frac{1}{Q} \cdot t, \quad (5a)$$

illetve

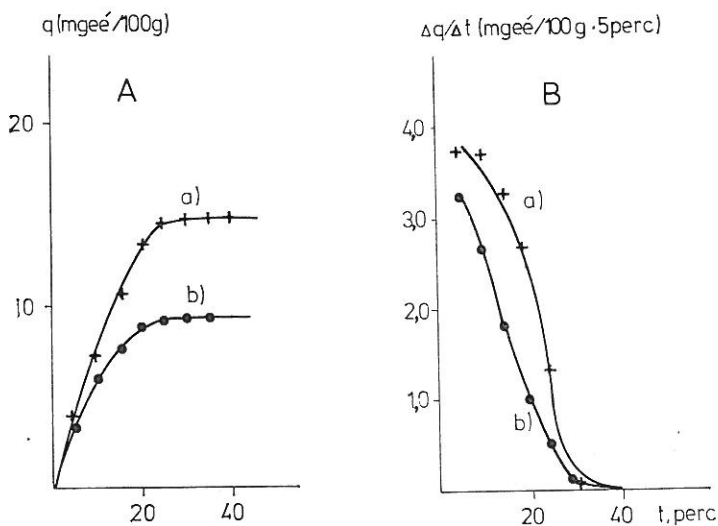
$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{Q^2} + \frac{1}{Q} \cdot t \quad (5b)$$

alakban is felírható ( $t_{0,5}$  = a reakció-félidő).

A  $t/q - t$  adatpárok ábrázolása után a „k”, illetve a  $t_{0,5}$  egyszerűen számítható. Az egyenes meredeksége:  $(\text{tg} \alpha) = 1/Q$ ; a tengelymetszet  $\frac{t_{0,5}}{Q}$ , illetve  $\frac{1}{k \cdot Q^2}$  lesz.

Mivel az (5a) és (5b) képlet formailag megegyezik a módosított Langmuir-izotermaegyenlettel, a hasonló folyamatokat a Langmuir-egyenlettel is jellemezhetjük [5, 9].

2. *Ionátvitel az oldatból.* A készülék szűrőjén keresztüli anyagáramlást, illetve az elektrokémiai folyamatok időtartamát és sebességét a talajszuszpenzió sókoncentrációjához hasonló töménységű oldat vizsgálatával ellenőriztük.



1. ábra

A deszorbeált anyagmennyiség időbeni változása Na-talajok esetén (400 V).  
a) Kílúgzott csernozjom; b) Réti szolonyec talaj

A modelloldat kationtartalma a következő volt:  $\text{Ca}^{2+} = 2,0$ ;  $\text{Mg}^{2+} = 1,0$ ;  $\text{K}^+ = 1,0$  és  $\text{Na}^+ = 1,0$  mgeé/l.

Ugyanolyan feszültséget és térerősséget alkalmaztunk, mint a talaj-részecskék felületéről történő deszorpció tanulmányozásánál.

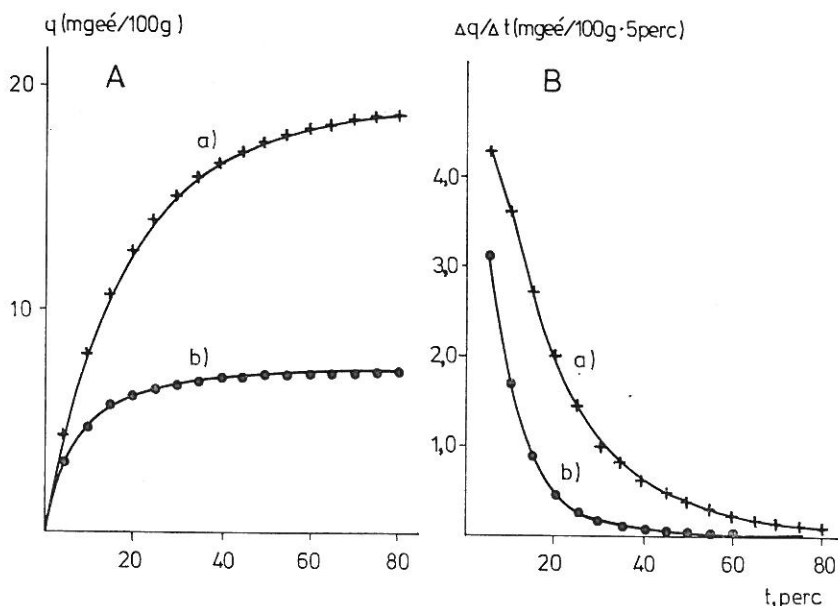
A mérésekből kitűnt, hogy ilyen rendszereknél, a gyors ionátvitel miatt, az adatok egzakt értékelése — a vizsgált körülmények között — nem elég megbízható. Elsőrendű kinetikai folyamatként kezelve az iontranszportot, az alábbi közelítő jellemzőket kaptuk:

$$k \approx 0,4 \text{ perc}^{-1}; t_{0,5} \approx 2 \text{ perc.}$$

Fentiekből következik, hogy az oldatban lévő ionok átvitele, az adott feltételek mellett, nem befolyásolja számottevően a kationdeszorpció kinetikáját. Adataink megegyeznek GRIMME [4] káliumsóoldattal végzett kísérleteinek eredményeivel.

3. *A nátriumdeszorpció értékelése.* Amint az 1. ábrán látható, az összes deszorbeált Na-mennyiség fokozatosan növekszik az idő függvényében, s egy egyensúlyi értékhez tart. Az alkalmazott térerősségnél a deszorbeált mennyiség 20 perc múlva már elérte a határértéket (1/A. ábra). Ekkor az 5 perces időközönként leválasztott frakciók Na-tartalma már gyakorlatilag nullára csökkent (1/B. ábra).

Az elsőrendű kinetikai egyenlet grafikus értékelése azt mutatta, hogy a folyamat sebességi állandója ( $k$ ) mind a csernozjom, mind a szolonyec talajnál  $0,2 \text{ min}^{-1}$  körüli volt. A sebességi paraméter tehát hasonló a tiszta oldatból mért ionátvitel jellemzőjéhez. Ez arra utal, hogy a nátriumionok gyengén, viszonylag kis energiával kötődtek a talajhoz.



2. ábra

A deszorbeált anyagmennyiség változása az idő függvényében K-talajok esetén (400 V).

a) Kúszott csernozjom; b) Réti szolonyec talaj

4. *A káliumdeszorpció kinetikája.* A homoionos K-csernozjom és K-szolonyec talajnál az összes deszorbeált mennyiség 60–80 perc alatt közelítette meg a maximális értéket, s ez nagyobbak adódtak, mint a standard módszerrel [1] mért kicserélhető kationtartalom (2. ábra).

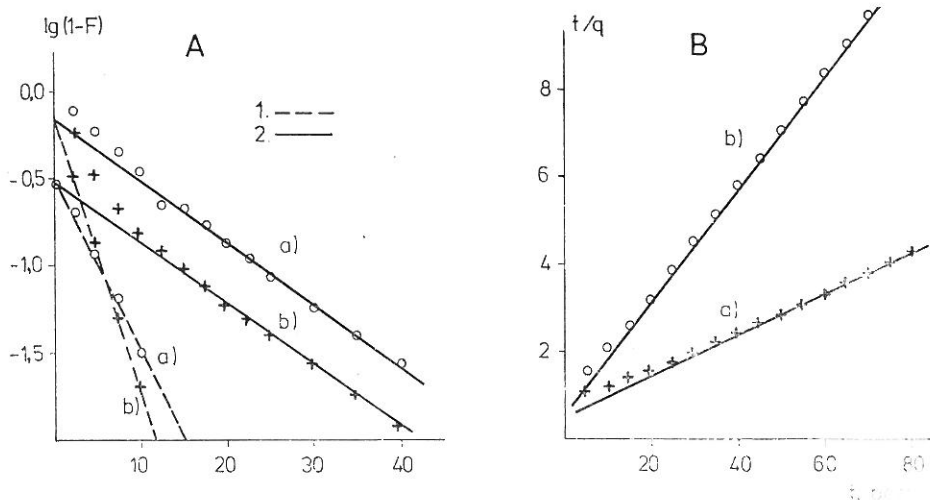
A mérési adatoknak a (3b) és (5b) egyenlet szerinti ábrázolását, s az egyenletek alkalmazhatóságát a 3. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy az *elsőrendű* kinetikai folyamatokra érvényes összefüggés alapján — NÉMETH [8] vizsgálataival összhangban — a deszorpció során két részfolyamat különíthető el. A kis agyagtartalmú szolonyec talajnál az első részfolyamat sebessége lényegesen nagyobb, mint a csernozjom talajnál és megközelítheti a tiszta oldatnál becsült „*k*” értéket. A második részfolyamat sebessége lényegesen kisebb és mindkét talajnál közel azonos. A gyorsabb szakaszban a csernozjom talajnál az összes deszorbeálható mennyiség 30 %-a, a szolonyec talajnál pedig kb. 70 %-a mozdult el. Eszerint a  $K^+$ -ionokat a csernozjom erősebben kötötte, mint a szolonyec talaj.

A *másodrendű* reakciókinetikai egyenletnek megfelelő összefüggésből is az tűnik ki, hogy a deszorpció kezdetén a mért értékek eltérnek az egyenestől. (A gyors szakasz kvantitatív értékelését ebben az esetben nem végeztük el az adatok kis száma miatt.)

A K-deszorpciót jellemző kinetikai paramétereket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

5. *A kalciumionok deszorpciója.* Az eredeti kationösszetételű, illetve a Ca-formára alakított sómentes mintákkal 200 és 400 V feszültség (illetve 44,4 és 88,9 V/cm télerősség) alkalmazásával végeztünk kísérleteket. A 4. ábra adatai szerint az összes deszorbeált kalcium mennyisége még 200 percnél sem érte el a kicserélhető kalciumtartalom (2. táblázat) alapján várható határértéket.

Az időegység alatt leválasztott anyagmennyiség, a 200 V-os állandó feszültség hatására, a kezdeti gyors csökkenés után közel állandóvá vált (4/B ábra); a 400 V-os feszültségnél pedig — a gyors csökkenő szakasz után — álta-



3. ábra

A káliumdeszorpció kinetikai értékelése. A) I. rendű, B) II. rendű folyamatként. 1 = 1. reakció; 2 = 2. reakció. a) Kílúgzott csernozjom; b) Réti szolonyec talaj

## 3. táblázat

A káliumdeszorpció jellemzői 20 °C-on  
(feszültség 400 V; térerősség 88,9 V/cm)

(1) Paraméter	(2) Kilúgzott csernozjom		(3) Réti szolonyec	
	I. rendű	II. rendű	I. rendű	II. rendű
* $k_1$	0,108	—	0,169	—
* $k_2$	0,041	0,46	0,035	2,42
$Q_1$ mgé/100 g	5,8	—	5,2	—
$Q_2$ mgé/100 g	13,4	20,8	2,2	7,1
$Q_1/Q_2$	0,43	—	2,36	—

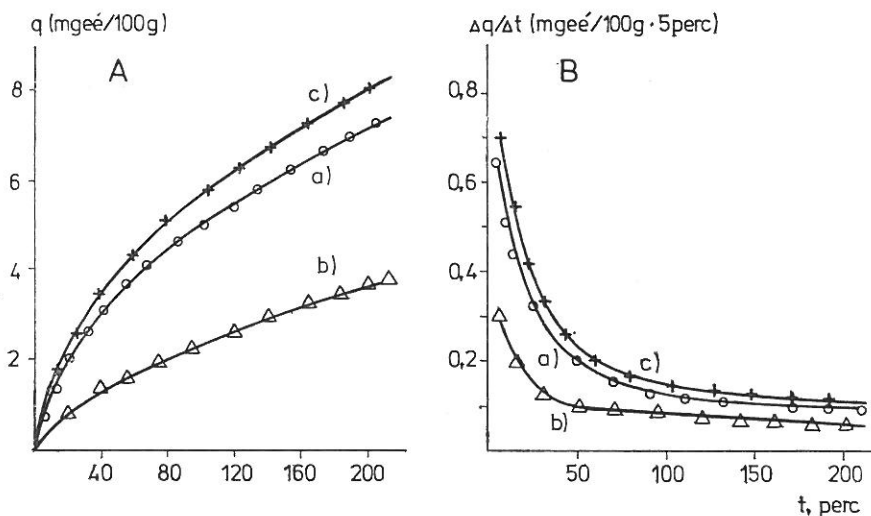
\* Megjegyzés:  $k$  dimenziója I. rendű folyamatnál:  $\text{min}^{-1}$   
II. rendű folyamatnál:  $\text{g} \cdot \text{mgé}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

lában inflexiós ponton, vagy maximumon átmenő változást mutatott az idő függvényében (5. ábra).

Az adatokat a (3b) és (5b) összefüggések szerint értékelve (6. ábra) megállapítható, hogy a Ca-deszorpció kinetikája — sem elsőrendű, sem másodrendű folyamatként kezelve — nem jellemezhető egyetlen sebességi állandóval.

A (3b) egyenlet alapján számított Ca-leadás paramétereit a 4. táblázatban összesítettük.

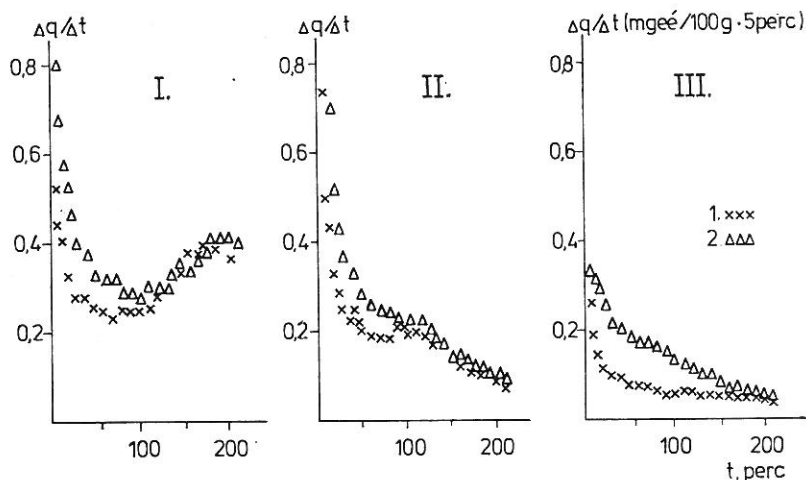
Az eredmények azt mutatják, hogy a Ca deszorpciója a vizsgált esetekben két, nagyságrendileg eltérő sebességű folyamatra bontható, s a különböző sebességű részreakciók a különböző erősséggel kötött ionok deszorpcióját jelenthetik. Nagyobb (88,9 V/cm) térerősség mellett általában egy harmadik, nagy



4. ábra

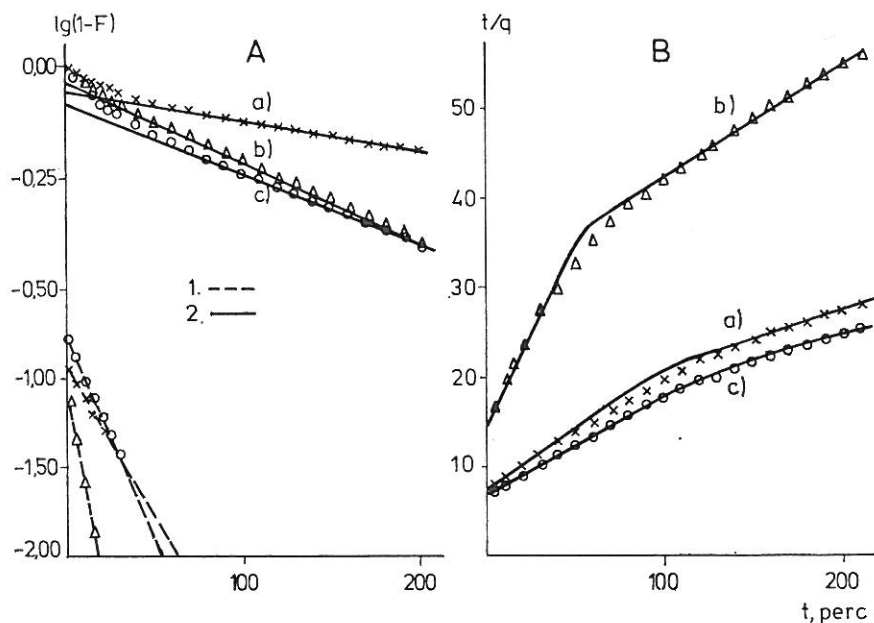
A káliumdeszorpció időbeni változása Ca-talajok esetében 200 V feszültségnél.  
a) Kilúgzott csernozjom; b) Réti szolonyec talaj; c) Réti öntéstalaj

sebességű folyamat is észlelhető, melynek értékelése az alkalmazott reakció-kinetikai összefüggések alapján (egyszerűbb eljárással) nem lehetséges.



5. ábra

A kalciumdeszorpció időbeni változása, 400 V-os állandó feszültségnél, különböző talajok esetén. I. Kilúgzott csernozjom; II. Réti öntéstalaj; III. Réti szolonyec talaj. 1 = Eredeti talaj; 2 = Ca-talaj



6. ábra

A kalciumdeszorpció kinetikai értékelése (Ca-talajok, 200 V). A) I. rendű, B) II. rendű folyamatként. 1 = 1. reakció; 2 = 2. reakció. a) Kilúgzott csernozjom; b) Réti szolonyec talaj; c) Réti öntéstalaj

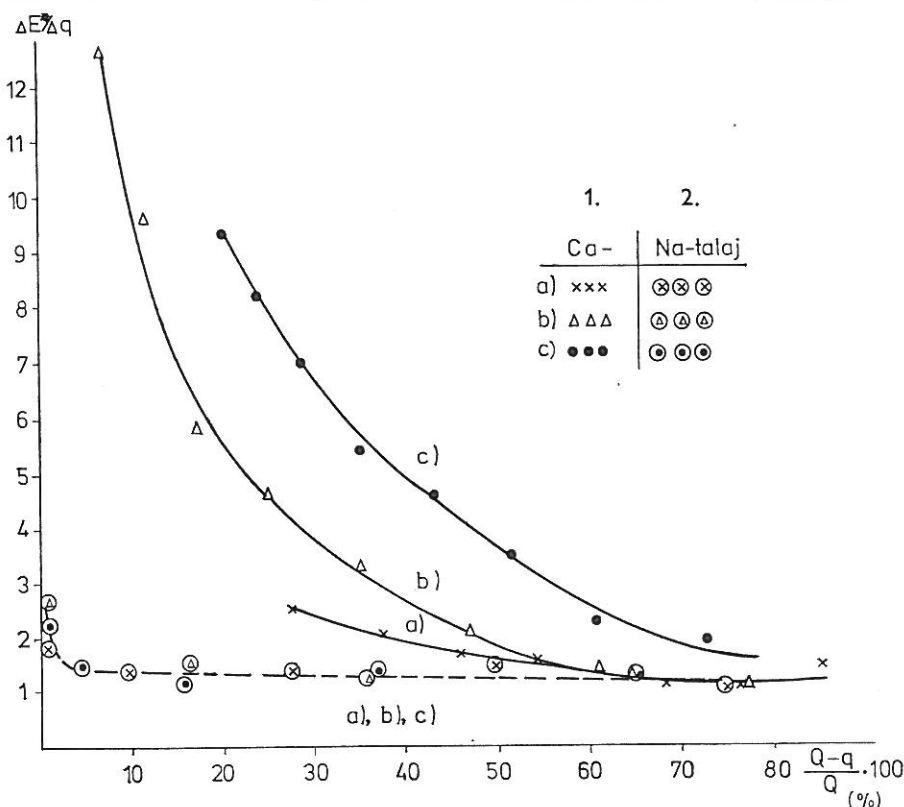


Számításaink szerint a nagy kalciumtelítettségű (Ca-talajjá alakított) mintáknál a deszorpció sebessége az esetek többségében nagyobb volt, mint az eredeti kationösszetételű talajoknál, s a térerősség növelésével nőtt a sebességi állandó értéke.

A Ca-deszorpció sebessége azonban — amint az adatokból ez egyértelműen kitűnik — nagyságrenddel kisebb, mint a káliumé.

A részfolyamatokra jellemző  $Q$ -értékeket összehasonlítva az is megállapítható, hogy a gyors folyamatban a kicserélhető kalciumnak ( $Q_1 + Q_2$ ) csak kis része mobilizálódott. A talaj kalciummal történő telítésekor viszont nőtt a  $Q_1/Q_2$  arány, azaz — fentiekkel összhangban — nagyobb lett a könnyebben deszorbeálható kalcium mennyisége. A szikes feltalaj Ca-mal szembeni viselkedése eltért a másik két mintáétól, itt az említett hatásnak éppen az ellenkezője volt tapasztalható.

6. *A deszorpciós energia becslése.* Mivel az EUF-es vizsgálatok során lehetőség van az áramerősség folyamatos mérésére, elvileg lehetséges, hogy a deszorpcióhoz szükséges energiát a felhasznált elektromos energia mennyiségével adjuk meg. A deszorpció egzakt jellemzéséhez azonban a mérőrendszerre jellemző hatások és hőenergia pontos ismerete (mérése) lenne szükséges.



7. ábra

Monoionos talajok „deszorpciós energia” igényének változása a talaj telítettségének függvényében (400 V-os állandó feszültségű deszorpció). a) Kilúgzott csernozjom; b) Réti szolonyec talaj; c) Réti öntéstalaj. 1 = Ca-talajok; 2 = Na-talajok

## 4. táblázat

## A kalciumdeszorpció kinetikai jellemzői

(1) Jellemző	(2) Feszültség, V	(3) Kilúgzott csernozjom		(6) Réti öntés		(7) Réti szolonyec	
		(4) Eredeti	(5) Ca-talaj	(4) Eredeti	(5) Ca-talaj	(4) Eredeti	(5) Ca-talaj
$10^2 \times k_1$ $\text{min}^{-1}$	200 400	6,2 5,8	4,0 7,7	4,5 7,3	4,3 12,5	3,9 8,8	10,6 10,2
$10^2 \times k_2$ $\text{min}^{-1}$	200 400	0,26 0,31	0,15 0,43	0,31 0,68	0,37 0,74	0,22 0,48	0,42 0,94
$Q_2$ mgé/100 g	200 400	1,4 0,7	2,5 1,2	1,2 0,8	2,3 1,5	0,6 0,5	0,5 0,4
$Q_2$ mgé/100 g	200 400	15,6 16,3	18,0 19,3	8,8 9,2	11,2 12,0	4,0 4,1	5,6 5,7
$Q_1/Q_2$	200 400	0,09 0,04	0,14 0,06	0,14 0,09	0,21 0,13	0,15 0,12	0,09 0,07

Ennek hiányában feltételeztük, hogy a méréssorozatoknál a határfok és a hőenergia közel azonos volt, s közelítő tájékozódás céljából kiszámítottuk az egyenértéknyi mennyiségek deszorbeálódása közben felhasznált relatív elektromos energia értékeket, illetve ezek vizsgálat alatti változását ( $\Delta E^*/\Delta q$ ).

Az adatokat ezután a könnyen deszorbeálható Na-frakciók leválasztásához szükséges látszólagos energia értékéhez viszonyítva (ezt egységnyinek véve) viszonyszámokkal fejeztük ki. A 400 V-os feszültség alkalmazásakor homoionos talajokra számított adatsort a 7. ábrán közöljük. Az ábra tanúsága szerint a kalcium leválasztásakor és kivonásakor az energiafelhasználás, a vizsgált esetekben, a talaj típusától (ásványi és szerves alkotórészeinek mennyiségétől, minőségétől) függően, 60–70 %-os Ca-telítettség alatt exponenciálisan növekszik. A Na-deszorpcióhoz viszont, 5–100 %-os telítettség között, közel azonos „összes energia” volt szükséges, s csak az 5 % alatti tartományban, kevés kicserélhető Na jelenlétében nőtt lényegesen az energiaszükséglet.

A bemutatott adatok — úgy véljük — alátámasztják azt, hogy az EUF jól használható a deszorpciós folyamatok tanulmányozásához is, s további lehetőséget biztosít a talaj – kation kölcsönhatások részletesebb megismeréséhez.

## Összefoglalás

Eredeti kationösszetételű, illetve Ca-, Na- és K-formára alakított homoionos mintákon tanulmányoztuk az elektromos tér által kiváltott kation-deszorpció kinetikáját Vogel 723 típ. EUF-készülékkel. A vizsgálatok megkezdése előtt alkoholos mosással eltávolítottuk a minták vízzeloldható sótartalmát azért, hogy az oldat kationjainak zavaró hatását kiküszöböljük.

A deszorpció időbeni változását, a konstans feszültség és térerősség mellett, 5 percenként kinyert frakciók kationösszetételének mérésével követtük nyomon. Az értékeléshez a csatolt szimultán reakciók elvét és a másodrendű reakciók kinetikai egyenletét használtuk.

Az eredmények szerint a deszorbeálódott Na-ionok mennyisége (400 V feszültség és 88,8 V/cm télerősség esetén) viszonylag gyorsan nőtt, s 20 perc múlva már elért egy határértéket (1. ábra). A kálium és a kalcium deszorpciója viszont lényegesen lassabban játszódott le, s két részreakciót — egy gyorsabb és egy lassúbb szakaszt — lehet elkülöníteni (3. és 6. ábra).

A deszorbeálható káliumnak mintegy 30–70%-a, a kalciumnak pedig csupán 5–12%-a vett részt a gyorsabb folyamatban. Ha a talaj Ca-telítettsége nőtt, a gyengébben kötött (könnyebben leválasztható) kalciumionok mennyisége jobban emelkedett, mint a nehezen deszorbeálható frakcióé.

A Na-ionok leválasztásához szükséges összes „látszólagos energia” mindaddig közel állandó volt, amíg a talajok Na-telítettsége 5% körüli értékre nem csökkent. Ennél kevesebb kicserélhető Na-tartalom esetén a deszorpció energiaigénye exponenciálisan emelkedett. A Ca-ionok deszorpciójánál viszont már 60–70% telítettség alatt számottevően nőtt az energiafelhasználás (7. ábra).

## Irodalom

- [1] Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. (Ed.: RICHARDS, L. A.). USDA Handbook No. 60. Washington. 1954.
- [2] EVANS, R. L. & JURINAK, J. J.: Kinetics of phosphate release from a desert soil. Soil Sci. **121**. 205–211. 1976.
- [3] GRIFFIN, R. A. & JURINAK, J. J.: Kinetics of the phosphate interaction with calcite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **38**. 75–79. 1974.
- [4] GRIMME, H.: The use of rate equations for a quantitative description of K desorption from soils in an external electric field (electro-ultrafiltration). Z. Pflernähr. Bodenk. **142**. 57–68. 1979.
- [5] GRIMME, H.: K desorption in an external electric field as related to clay content. Proc. Int. Symp. on the Application of EUF in the Agric. Production. 6–10 May 1980. 250–260. Budapest. 1980.
- [6] HELFFERICH, F.: Ion exchange. McGraw-Hill Book Co. New York. 1962.
- [7] INCZÉDY, J.: Ioncserélők és alkalmazásuk. Műszaki Kvk. Budapest. 1980.
- [8] NÉMETH, K.: The determination of desorption and solubility rates of nutrients in the soil by means of electroultrafiltration (EUF). Proc. 9th Colloq. Int. Potash Inst., 171–180. 1972.
- [9] NÉMETH, K.: The effective and potencial availability of nutrients in the soil and their determination by electroultrafiltration. Appl. Sci. and Dev. **8**. 89–111. 1976.

Érkezett: 1982. február 2.

## Studies on the Kinetics of Cation Adsorption with the EUF Method

G. FILEP and A. KARUCZKA

Debrecen University of Agrarian Sciences, Debrecen and Research Institute of the Debrecen University of Agrarian Sciences, Karcag (Hungary)

## Summary

The kinetics of cation desorption produced by an electric field was studied with an EUF apparatus (Vogel typ. 723) on soil samples taken from a chernozem (loam), an alluvial meadow soil and a solonetz rich in Mg. Some of the samples retained their original cation composition, the others were turned into homoionic (Ca, Na and K, respectively) forms. The water soluble salt contents of all samples were leached out with alcohol, in order to eliminate the disturbing effect of the cations in the solution.

The voltage and the field strength were kept constant (400 V and 88.9 V/cm) and the changes in the rate of desorption with time were determined by measuring the cation composition of the effluent fractions collected in 5 minute intervals. The data were evaluated on the basis of the simultaneous reactions and the kinetics of second order reactions was used. According to the obtained data the amount of desorbed  $\text{Na}^+$  ions increased relatively rapidly and in 20 minutes it reached a limit value (Fig. 1). The desorption process of K and Ca took place far more slowly and two phases — a rapid and a slower one — could be distinguished in it (Figs. 3 and 6).

Approximately 30–70% of desorbed K, while only 5–12% of desorbed Ca were transferred during the rapid phase. With higher Ca saturation of the soil sample the amount of the more easily desorbable  $\text{Ca}^{2+}$  ions increased more than that of the strongly bound fraction which was more difficult to desorb.

The total "apparent energy" needed for the desorption of  $\text{Na}^+$  ions was nearly constant until the Na saturation of the soil samples reached a value of about 5%. When the exchangeable Na content was less than that, the energy requirements of desorption increased exponentially. In the case of the desorption of  $\text{Ca}^{2+}$  ions, however, the energy requirements increased considerably when the saturation was below 60–70% (Fig. 7).

*Table 1.* Some relevant characteristics of the soil samples. (1) Soil type: A) Leached chernozem; B) Alluvial meadow soil; C) Meadow solonetz soil. (2) Depth, cm. (3) Humus, %. (4) Physical clay, %.

*Table 2.* Exchangeable cations in the soil samples. For (1) see Table 1. (2) Sample: a) original; b) Ca form; c) K form; d) Na form; e) Na + K form.

*Table 3.* Characteristics of K desorption at 20 °C (400 V; field strength 88.9 V/cm). (1) Parameters. (2) Leached chernozem, in first order and second order processes. (3) Meadow solonetz soil. Remark: in the case of first order process the dimension of k is  $\text{min}^{-1}$ , while in second order process it is  $\text{g} \cdot \text{meq}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

*Table 4.* Kinetic characteristics of Ca desorption. (1) Characteristics. (2) Voltage, V. (3) Leached chernozem, (4) Original, (5) Ca-soil. (6) Alluvial meadow soil. (7) Meadow solonetz soil.

*Fig. 1.* Changes in the amount of desorbed material with time in the case of Na-soils (400 V). a) Leached chernozem; b) meadow solonetz soil. Horizontal axis (also in Figs. 2–6): time of desorption, minutes.

*Fig. 2.* Changes in the amount of desorbed material with time in the case of K-soils (400 V). For a)–b) see Fig. 1.

*Fig. 3.* Kinetic evaluation of K desorption as a first order process (A) and as a second order process (B). 1: 1st reaction; 2: 2nd reaction. For a)–b) see Fig. 1.

*Fig. 4.* Changes in Ca desorption with time in the case of Ca-soils (at 200 V). a) leached chernozem; b) meadow solonetz soil; c) alluvial meadow soil.

*Fig. 5.* Changes in Ca desorption with time in the case of various soil samples (at 400 V). I. Leached chernozem; II. Alluvial meadow soil; III. Meadow solonetz soil. 1. original soil; 2. Ca-soil.

*Fig. 6.* Kinetic evaluation of Ca desorption (Ca-soils, 200 V) as a first order process (A) and as a second order process (B). 1: 1st reaction; 2: 2nd reaction. For a)–c) see Fig. 4.

*Fig. 7.* Changes in the "desorption energy" requirements of homoionic soils as a function of the saturation of the soil (desorption at constant voltage — 400 V). For a)–c) see Fig. 4. 1: Ca-soils; 2: Na-soils.

## Zur Kinetik der Kationenadsorption bei Elektroultrafiltrationen mit dem EUF-Gerät

GY. FILEP und A. KARUCZKA

Agrarwissenschaftliche Universität zu Debrecen und Forschungsinstitut der Agrarwissenschaftlichen Universität zu Debrecen, Karcag (Ungarn)

### Zusammenfassung

Es wurde die Kinetik der durch ein elektrisches Feld hervorgerufenen Kationen-desorption von Bodenproben (Tschernozem, alluvialer Wiesenboden, Solonetzboden reich an Mg) mit ungestörter Kationenzusammensetzung, sowie nach Umgestaltung zu homoio-

nen Ca-, Na- und K-Formen mittels einem Vogel 723 Typ. EUF-Gerät untersucht. Vor-erst wurde der wasserlösliche Salzgehalt der Proben mit Alkohol entfernt, um die störende Wirkung der Kationen in der Lösung auszuschalten.

Die Desorptionsänderungen in der Zeit wurden — bei konstanter Spannung und Feldstärke — durch Messen der Kationenzusammensetzung der im Laufe von je 5 Minuten gewonnenen Fraktionen verfolgt. Bei der Auswertung wurden das Prinzip der gekoppelten Simultanreaktionen und die kinetische Gleichung der Reaktionen zweiter Ordnung verwendet. Den Resultaten zufolge ist die Menge der desorbierten Na-Ionen (bei 400 V Spannung und 44,4 V/cm Feldstärke) verhältnismässig rasch gewachsen und hat bereits nach 20 Minuten einen Grenzwert erreicht. Die Desorption von K und Ca-Ionen hingegen ging wesentlich langsamer vor sich und es konnten hierbei zwei Teilreaktionen — eine schnellere und eine langsamere Periode — beobachtet werden.

In der schneller ablaufenden Teilreaktion haben etwa 30–70% des desorbierten Kaliums teilgenommen, im Falle von Ca hingegen nur 5–12%. Bei höheren Ca-Sättigungsgraden überholte die Steigerung der Menge der schwächer gebundenen (leichter desorbierenden) Ca-Ionen die Zunahme der Menge der fester gebundenen.

Die zur Abspaltung der Na-Ionen nötige gesamte »scheinbare Energie« war so lange fast konstant, bis der Sättigungsgrad der Na-Ionen in den Böden die 5%-ige Grenze nicht erreicht hat. Unterhalb dieser Grenze erhöhte sich der Bedarf an zur Desorption benötigten Energie exponentiell. Bei der Desorption von Ca-Ionen hingegen ist der Energieverbrauch schon unterhalb eines Sättigungsgrades von 60–70% beträchtlich angestiegen. (Abb. 7.)

*Tab. 1.* Einige allgemeine Kennwerte der Bodenproben. (1) Bodentyp: A) Ausgelaugter Tschernozem; B) Alluvialer Wiesenboden; C) Wiesensolonetzboden. (2) Tiefe, cm. (3) Humusgehalt, %. (4) Physikalischer Ton, %.

*Tab. 2.* Austauschbare Kationen in den untersuchten Böden. (1) Bodentyp (s. Tab. 1.). (2) Art der Bodenprobe: a) ungestörte Ausgangsprobe; b) in Ca-Form; c) in K-Form; d) in Na-Form; e) in Na + K-Form.

*Tab. 3.* Parameter der K-Desorption bei 20 °C (400 V Spannung; Feldstärke: 88,9 V/cm). (1) Parameter. (2) Ausgelaugter Tschernozemboden, im Falle des Reaktionsablaufes von erster und zweiter Ordnung. (3) Wiesensolonetzboden. Bemerkung: Die Dimension des Wertes  $k$  ist  $\text{min}^{-1}$  beim Reaktionsablauf von erster Ordnung und  $\text{g} \cdot \text{mval}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  beim Reaktionsablauf von zweiter Ordnung.

*Tab. 4.* Kinetische Parameter der Ca-Desorption. (1) Parameter. (2) Spannung, V. (3) Ausgelaugter Tschernozemboden. (4) Ausgangsbodenprobe. (5) In Ca-Form. (6) Alluvialer Wiesenboden. (7) Wiesensolonetzboden.

*Abb. 1.* Zeitliche Änderung der desorbierten Materialmenge im Falle von Na-Böden bei 400 V. a) Ausgelaugter Tschernozemboden; b) Wiesensolonetzboden. Abszisse in den Abbildungen 1–6.: Desorptionszeit in Minuten.

*Abb. 2.* Zeitliche Änderung der desorbierten Materialmenge im Falle von K-Böden bei 400 V. a) und b): s. Abb. 1.

*Abb. 3.* Kinetische Bewertung der K-Desorption als Reaktion A) erster Ordnung und B) zweiter Ordnung. 1 = Reaktion erster Ordnung; 2 = Reaktion zweiter Ordnung. a) und b): s. Abb. 1.

*Abb. 4.* Zeitliche Änderung der Ca-Desorption im Falle von Ca-Böden bei 200 V. a) Ausgelaugter Tschernozemboden; b) Wiesensolonetzboden; c) Alluvialer Wiesenboden.

*Abb. 5.* Zeitliche Änderung der Ca-Desorption im Falle verschiedener Böden bei einer konstanten Spannung von 400 V. I: Ausgelaugter Tschernozemboden; II: Alluvialer Wiesenboden; III: Wiesensolonetzboden. 1. Ungestörter Ausgangsboden; 2. Ca-Boden.

*Abb. 6.* Kinetische Bewertung der Ca-Desorption (Ca-Böden; Spannung: 200 V). a)–c): s. Abb. 4. A) Als Reaktion erster Ordnung, B) als Reaktion zweiter Ordnung. 1 = Reaktion erster Ordnung; 2 = Reaktion zweiter Ordnung.

*Abb. 7.* Änderung des Desorptionsenergiebedarfes von monoionenen Böden in der Funktion des Sättigungsgrades der Böden (Desorption bei einer konstanten Spannung von 400 V). Böden a)–c): s. Abb. 4. 1: Ca-Böden. 2: Na-Böden.

## Изучение кинетики катионной адсорбции с помощью электроультрафильтрации (ЭУФ)

Д. ФИЛЕП и А. КАРУЦКА

Дебреценский Аграрный Университет, Дебрецен и Научно-исследовательский институт Дебреценского Аграрного Университета, Карцаг (Венгрия)

### Резюме

На образцах почвы с природным составом катионов (чернозем, луговая аллювиальная почва и солонец с высоким содержанием магния) и на образцах тех же почв, обработанных Са, Na и K, с помощью ЭУФ типа Фогель 723 изучили кинетику катионной адсорбции, вызванной электрическим полем. Из образцов перед анализом удалили воднорастворимые соли, промывая их спиртом для ликвидации мешающего влияния катионов раствора.

Изменение десорбции во времени при постоянном напряжении и силовом поле, проследили определением состава катионов во фракциях, получаемых каждые пять минут. Для оценки использовали принцип включенных одновременных реакций и кинетическое уравнение второстепенных реакций.

Результаты показали, что количество десорбированных ионов натрия (при напряжении 400 В) сравнительно быстро возрастало и уже через 20 минут достигло одной предельной величины (Рис 1). Десорбция кальция и кальция проходила значительно медленнее, можно было выделить две реакции — быстрый и медленный этапы (Рис. 3. и 6).

В быстрой реакции приняло участие 30—70% от десорбированного кальция и всего 5—12% кальция. При увеличении насыщенности почвы ионами кальция, количества слабосвязного кальция (легче выделяемого) повышалось значительнее, по сравнению с трудно десорбируемой фракцией.

Общая энергия, необходимая для выделения ионов натрия, была примерно постоянной до тех пор, пока насыщенность почвы ионами натрия не снизилась до величины около 5%. При меньшем содержании ионов обменного натрия потребность энергии для десорбции экспоненциально возрасла. При десорбции ионов кальция расход энергии значительно возрастал еще при насыщенности 60—70%. (Рис. 7.)

Табл. 1. Некоторые общие показатели для почвенных образцов. (1) Тип почвы: А) Выщелоченный чернозем. В) Луговая аллювиальная почва. С) Луговой солонец. (2) Глубина в см. (3) Гумус, %. (4) Содержание физической глины, %.

Табл. 2. Обменные катионы в изученных почвах. (1) Тип почвы (смотри табл. 1). (2) Образец: а) исходная почва. б) Са-форма. с) К-форма. d) Na-форма. е) Na + К-форма.

Табл. 3. Показатели десорбции кальция при 20°C (напряжение 400 В, сила поля 88,9 В/см). (1) Параметр. (2) Выщелоченный чернозем, реакции I. и II. степени. (3) Луговой солонец. \* Примечание: размерность  $k$  в реакции I. степени: мин<sup>-1</sup>; в реакции II. степени: г.мг.экв.мин<sup>-1</sup>.

Табл. 4. Кинетические показатели десорбции кальция. (1) Показатель. (2) Напряжение, В. (3) Выщелоченный чернозем. (4) Исходная почва. (5) Са-почва. (6) Луговая аллювиальная почва. (7) Луговой солонец.

Рис. 1. Изменение во времени количества десорбированного материала в случае почв насыщенных натрием (400 В). а) Выщелоченный чернозем. б) Луговой солонец. По горизонтальной оси рис. 1—6.: время десорбции в минутах.

Рис. 2. Изменение во времени количества десорбированного материала в случае почв насыщенных калием (400 В). а) — б) смотри на рисунке 1.

Рис. 3. Кинетическая оценка десорбции кальция. А) По реакции I. степени. В) По реакции II. степени. 1 = I. реакция. 2 = II. реакция. а) — б) смотри на рисунке 1.

Рис. 4. Изменение во времени десорбции кальция в случае Са-почв, при напряжении 200 В. а) Выщелоченный чернозем. б) Луговой солонец. с) Луговая аллювиальная почва.

Рис. 5. Изменение во времени десорбции кальция, при постоянном напряжении 400 В, в различных почвах. I. Выщелоченный чернозем. II. Луговая аллювиальная почва. III. Луговой солонец. 1. Исходная почва. 2. Са-почва.

Рис. 6. Кинетическая оценка десорбции кальция (Са-почвы, напряжение 200 В). а) — с) смотри на рисунке 4. А) Реакция I. степени. В) Реакция II. степени. 1 = I. реакция. 2 = II. реакция.

Рис. 7. Изменение потребности в энергии десорбции моноионных почв в зависимости от насыщенности почвы (десорбция при постоянном напряжении 400 В). Почвы а) — с) смотри на рисунке 4. 1. Са-почвы. 2. Натриевые почвы.